



(19)

Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 224 927 A1

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:  
24.07.2002 Patentblatt 2002/30

(51) Int Cl.7: A61K 7/13

(21) Anmeldenummer: 02001025.2

(22) Anmeldetag: 17.01.2002

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE TR

Benannte Erstreckungsstaaten:

AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 17.01.2001 DE 10101946

(71) Anmelder: GOLDWELL GmbH  
64280 Darmstadt (DE)

(72) Erfinder: Grit, Mustafa, Dr.  
64579 Gernsheim (DE)

### (54) Haarfärbemittel enthaltend direktziehende Farbstoffe, quaternäre Ammoniumverbindungen und kationische Polymere

(57) Die Erfindung betrifft ein transparentes bzw. transluzentes gelförmiges Mittel zum Färben und Tönen von menschlichen Haaren, enthaltend

- a) 0,001 bis 5 Gew.-% mindestens eines direktziehenden Haarfärbestoffs;
- b) 0,1 bis 10 Gew.-% mindestens einer langkettigen quaternären Ammoniumverbindung;
- c) 0,1 bis 5 Gew.-% mindestens eines kationischen Polymeren;
- d) 0,1 bis 5 Gew.-% mindestens eines nichtionischen und/oder amphoteren bzw. zwitterionischen Polymeren;
- e) 15 bis 50 Gew.-% mindestens eines niederen Alkohols, ausgewählt aus Ethanol, n-Propanol und/oder Isopropylalkohol; und
- f) Wasser,

das eine Viskosität von 1000 bis 50 000 mPa.s bei 25°C, gemessen im Brookfield-Viskosimeter RVT, Spindel Nr. 5, aufweist.

Dieses Mittel zeigt optimale rheologische Eigenschaften, bleibt über längere Zeit stabil, zeigt sowohl mit anionischen als auch kationischen direktziehenden Haarfärbestoffen ausgezeichnete färberische Eigenschaften und ergibt bei der Abpackung in transparente Verpackungsmaterialien ein ästhetisch ansprechendes Erscheinungsbild.

**Beschreibung**

**[0001]** Die Erfindung betrifft ein gelförmiges Haarfärbemittel auf wässriger Basis, das mindestens einen direktziehenden Haarfarbstoff enthält.

5 Derartige Haarfärbemittel sind seit langem bekannt.

Sie enthalten meistens mehrere anionische oder kationische direktziehende Farbstoffe und bedürfen, im Gegensatz zu den permanenten Haarfärbemitteln auf Basis von Oxidationsfarbstoffvorprodukten, keiner vorherigen Entwicklung mit Oxidationsmitteln.

10 Diese direktfärbenden Zusammensetzungen werden entweder zusammen mit oberflächenaktiven Mitteln als sogenannte Tönungsshampoos appliziert, oder, wie die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen, als Lotionen, Emulsionen oder verdickte Lösungen, d.h., Gele, auf das Haar aufgebracht.

Haarfärbegleiter müssen einerseits so viskos sein, daß sie auf dem Haar verbleiben, um eine ausreichende Färbewirkung zu gewährleisten, müssen sich aber andererseits nach vollendeter Färbung wieder vollständig und leicht aus dem Haar ausspülen lassen.

15 Derartige Zusammensetzungen enthalten also in der Regel ein Verdickungsmittel.

Es ist wünschenswert, daß diese Gele auch transparent, d.h. optisch klar oder zumindest transluzent, d.h. durchscheinend sind, insbesondere, wenn sie in ein transparentes Verhältnis abgepackt sind.

Die Erfüllung dieser Anforderungen bedarf einer sorgfältigen Abstimmung aller Bestandteile.

Die Erfindung geht daher von der Aufgabenstellung aus, ein Haarfärbemittel auf wässriger Basis, das als transparentes oder transluzentes Gel auf das Haar aufgebracht werden kann, zu schaffen, das optimale rheologische Eigenschaften aufweist, über längere Zeit stabil bleibt, sowohl mit anionischen als auch kationischen direktziehenden Haarfarbstoffen ausgezeichnete färberische Eigenschaften zeigt, und bei der Abpackung in transparente Verpackungsmaterialien ein ästhetisch ansprechendes Erscheinungsbild ergibt.

**[0002]** Die Lösung dieser Aufgabe besteht in einem transparenten bzw. transluzenten gelförmigen Mittel, das

25

- a) 0,001 bis 5 Gew.-% mindestens eines direktziehenden Haarfarbstoffs;
- b) 0,1 bis 10 Gew.-% mindestens einer langkettigen quaternären Ammoniumverbindung;
- c) 0,1 bis 10 Gew.-% mindestens eines kationischen Polymeren;
- d) 0,1 bis 5 Gew.-% mindestens eines nichtionischen und/oder amphoteren bzw. zwitterionischen Polymeren;
- e) 15 bis 50 Gew.-% mindestens eines niederen Alkohols, ausgewählt aus Ethanol, n-Propanol und/oder Isopropylalkohol; und
- f) Wasser

enthält, und eine Viskosität von 1000 bis 50000, vorzugsweise 1500 bis 25000 mPa.s bei 25°C, gemessen im Brookfield-Viskosimeter (RVT), Spindel Nr. 5, aufweist.

35

**[0003]** Vorzugsweise ist dieses Mittel in einem transparenten Behältnis abgepackt, um sein ästhetisch ansprechendes Aussehen voll zur Geltung zu bringen.

**[0004]** Der Anteil der direktziehenden Farbstoffe in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen ist variabel und liegt zwischen 0,001 bis 5, vorzugsweise 0,01 bis 2,5, insbesondere 0,1 bis 1 Gew.-% des Mittels.

40 Als direktziehende Haarfarbstoffe können im Prinzip alle für diesen Zweck vorgeschlagenen kationischen Farbstoffe verwendet werden.

Bevorzugt sind die sogenannten "Arianor"-Farbstoffe; vgl. K. Schrader, "Grundlagen und Rezepturen der Kosmetika", 2. Aufl. (1989), S. 811.

**[0005]** Besonders geeignete basische (kationische) Farbstoffe sind:

45

50 55	<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tbody> <tr> <td style="width: 50%;">Basic Blue 6,</td><td style="width: 50%;">C.I.-No. 51,175;</td></tr> <tr> <td>Basic Blue 7,</td><td>C.I.-No. 42,595;</td></tr> <tr> <td>Basic Blue 9,</td><td>C.I.-No. 52,015;</td></tr> <tr> <td>Basic Blue 26,</td><td>C.I.-No. 44,045;</td></tr> <tr> <td>Basic Blue 41,</td><td>C.I.-No. 11,154;</td></tr> <tr> <td>Basic Blue 99,</td><td>C.I.-No. 56,059;</td></tr> <tr> <td>Basic Brown 4,</td><td>C.I.-No. 21,010;</td></tr> <tr> <td>Basic Brown 16,</td><td>C.I.-No. 12,250;</td></tr> <tr> <td>Basic Brown 17,</td><td>C.I.-No. 12,251;</td></tr> <tr> <td>Natural Brown 7,</td><td>C.I.-No. 75,500;</td></tr> <tr> <td>Basic Green 1,</td><td>C.I.-No. 42,040;</td></tr> </tbody> </table>	Basic Blue 6,	C.I.-No. 51,175;	Basic Blue 7,	C.I.-No. 42,595;	Basic Blue 9,	C.I.-No. 52,015;	Basic Blue 26,	C.I.-No. 44,045;	Basic Blue 41,	C.I.-No. 11,154;	Basic Blue 99,	C.I.-No. 56,059;	Basic Brown 4,	C.I.-No. 21,010;	Basic Brown 16,	C.I.-No. 12,250;	Basic Brown 17,	C.I.-No. 12,251;	Natural Brown 7,	C.I.-No. 75,500;	Basic Green 1,	C.I.-No. 42,040;
Basic Blue 6,	C.I.-No. 51,175;																						
Basic Blue 7,	C.I.-No. 42,595;																						
Basic Blue 9,	C.I.-No. 52,015;																						
Basic Blue 26,	C.I.-No. 44,045;																						
Basic Blue 41,	C.I.-No. 11,154;																						
Basic Blue 99,	C.I.-No. 56,059;																						
Basic Brown 4,	C.I.-No. 21,010;																						
Basic Brown 16,	C.I.-No. 12,250;																						
Basic Brown 17,	C.I.-No. 12,251;																						
Natural Brown 7,	C.I.-No. 75,500;																						
Basic Green 1,	C.I.-No. 42,040;																						

(fortgesetzt)

5	Basic Red 2, Basic Red 22, Basic Red 51, Basic Red 76, Basic Violet 1, Basic Violet 3, Basic Violet 10, Basic Violet 14, Basic Yellow 57, Basic Yellow 87 und Basic Orange 31.	C.I.-No. 50,240; C.I.-No. 11,055; C.I.-No. 12,245; C.I.-No. 42,535; C.I.-No. 42,555; C.I.-No. 45,170; C.I.-No. 42,510; C.I.-No. 12,719;
---	--	--

15

[0006] Selbstverständlich ist auch die Verwendung entsprechender direktziehender Pflanzenfarbstoffe oder auch anionischer (saurer) direktziehender Haarfarbstoffe möglich.

[0007] Diese werden üblicherweise ebenfalls in einer Menge von etwa 0,005 bis etwa 5, vorzugsweise etwa 0,05 bis etwa 2,5, insbesondere etwa 0,1 bis etwa 1 Gew.-%, berechnet auf die Gesamtzusammensetzung des Mittels, das 20 als Lösung, Dispersion, Emulsion, Gel oder Aerosolpräparat zur direkten Anwendung vorliegt, eingesetzt.

[0008] Als geeignete anionische Farbstoffe können beispielsweise Verwendung finden:

25

Acid Black 1, Acid Blue 1, Food Blue 5, Acid Blue 9, Acid Blue 74, Acid Red 18, Acid Red 27, Acid Red 87, Acid Red 92, Acid Orange 7, Acid Violet 43, Acid Yellow 1, 1, Acid Yellow 23; Acid Yellow 3, Food Yellow No. 8, D&C Brown No. 1, D&C Green No. 5, D&C Orange No. 4, D&C Orange No. 10, D&C Orange No. 11, D&C Red No. 21, D&C Red No. 27, D&C Red No. 33, D&C Yellow No. 7, D&C Yellow No. 8, FD&C Red No. 4, FD&C Yellow No. 6,	C.I.-No. 20,470; C.I.-No. 42,045; C.I.-No. 42,051; C.I.-No. 42,090; C.I.-No. 73,015; C.I.-No. 16,255; C.I.-No. 16,185; C.I.-No. 45,380; C.I.-No. 45,410; C.I.-No. 15,510; C.I.-No. 60,730; C.I.-No. 10,316; C.I.-No. 19,140; C.I.-No. 47,005; C.I.-No. 14,270; C.I.-No. 20,170 C.I.-No. 61,570; C.I.-No. 15,510; C.I.-No. 45,425:1; C.I.-No. 45,425; C.I.-No. 45,380:2; C.I.-No. 45,410:1; C.I.-No. 17,200; C.I.-No. 45,350:1; C.I.-No. 45,350; C.I.-No. 14,700; C.I.-No. 15,985.
--	---

30

35

40

45

50

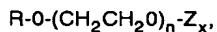
[0009] Auch pflanzliche Farbstoffe können allein oder in Kombination mit synthetischen Direktziehern Verwendung finden, beispielsweise Henna (rot oder schwarz), Alkannawurzel, Laccainsäure (Stocklack), Indigo, Blauholzpulver, Krappwurzel- und Rhabarberwurzelpulver, etc.

[0010] Das erfindungsgemäße Haarfärbemittel kann auch oberflächenaktive Substanzen enthalten, obwohl es sich um kein Tönungsshampoo handelt.

Solche können anionisch, nichtionisch, kationisch oder amphoter bzw. zwitterionisch sein.

[0011] Bevorzugt sind nichtionische und amphoter bzw. zwitterionische Tenside in einer Menge zwischen etwa 0,5 und etwa 5 Gew.-%, berechnet auf die Gesamtzusammensetzung.

[0012] Geeignete nichtionische Tenside sind Verbindungen aus der Klasse der Alkylpolyglucoside mit der allgemeinen Formel



10 worin R eine Alkylgruppe mit 8 bis 20, vorzugsweise 10 bis 14 Kohlenstoffatomen,  $Z_x$  einen Saccharidrest mit 5 bis 6 Kohlenstoffatomen, n, eine Zahl von 0 bis 10, und x eine Zahl zwischen 1 und 5, vorzugsweise 1,1 bis 2,5 bedeuten. Weitere geeignete nichtionische Tenside in den erfindungsgemäßen Mitteln sind  $C_{10}\text{-}C_{22}$ -Fettalkoholethoxylate.

Besonders geeignete  $C_{10}\text{-}C_{22}$ -Fettalkoholether sind die unter den Trivialnamen "Laureth", "Myristeth", "Oleth", "Ceteth", "Deceth", "Steareth" und "Ceteareth" nach der CTFA-Nomenklatur mit Anfügung der Zahl der Ethylenoxid-15 Moleküle bezeichneten Alkylpolyglykolether, z.B. "Laureth-16":

Der durchschnittliche Ethoxylierungsgrad liegt dabei zwischen etwa 2,5 und etwa 25, vorzugsweise etwa 10 und etwa 20.

[0013] Andere zusätzlich mitverwendbare nichtionische Tenside sind z.B. die verschiedenen Sorbitanester, wie Polyethylenglykolsorbitanstearinäureester, Fettsäurepolyglykolester oder auch Mischkondensate aus Ethylenoxid und 20 Propylenoxid, wie sie beispielsweise unter der Handelsbezeichnung "Pluronics®" im Verkehr sind.

[0014] Weitere zusätzlich einsetzbare Tenside sind Aminoxide.

Solche Aminoxide gehören seit langem zum Stand der Technik, beispielsweise  $C_{12}\text{-}C_{18}$ -Alkyldimethylaminoxide wie Lauryldimethylaminoxid,  $C_{12}\text{-}C_{18}$ -Alkylamido-propyloder ethylaminoxide,  $C_{12}\text{-}C_{18}$ -Alkyldi(hydroxyethyl)- oder -(hydroxypropyl)aminoxide, oder auch Aminoxide mit Ethylenoxid- und/oder Propylenoxidgruppen in der Alkylkette.

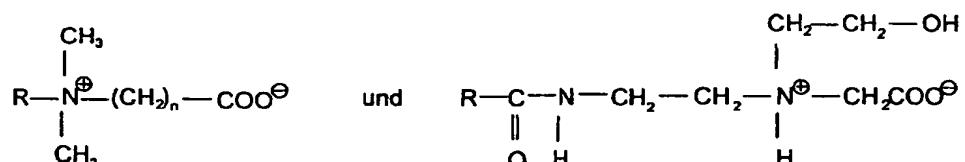
25 Geeignete Aminoxide sind beispielsweise unter den Bezeichnungen "Ammonyx®", "Aromox®", oder "Genaminox®" im Handel.

[0015] Weitere fakultative Tensidbestandteile sind Fettsäuremono- und dialkanolamide, wie Cocosfettsäuremono-noethanolamid und Myristinfettsäuremonoisopropanolamid.

[0016] 30 Geeignete amphoter bzw. zwitterionische Tenside sind insbesondere die verschiedenen bekannten Betaine wie Fettsäureamidoalkylbetaine und Sulfobetaine, beispielsweise Laurylhydroxysulfobetain; auch langkettige Alky-laminosäuren wie Cocoaminoacetat, Cocoaminopropionat und Natriumcocoamphopropionat und -acetat haben sich als geeignet erwiesen.

In einzelnen können Betaine der Struktur

35

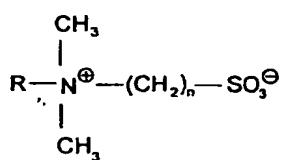


45

wobei R eine  $C_8\text{-}C_{18}$ -Alkylgruppe und n 1 bis 3 bedeuten,

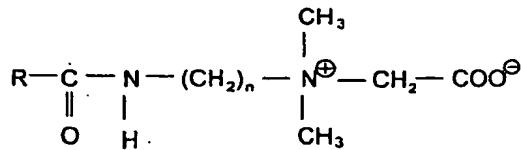
[0017] Sulfobetaine der Struktur

50



55

wobei R eine  $C_8\text{-}C_{18}$ -Alkylgruppe und n 1 bis 3 bedeuten,  
und Amidoalkylbetaine der Struktur



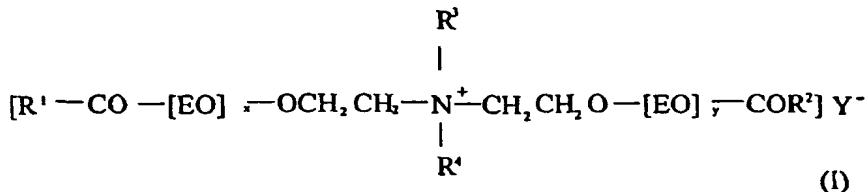
wobei R eine C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylgruppe und n 1 bis 3 bedeuten, verwendet werden.

10 Bevorzugt sind Fettsäureamidoalkylbeteine, insbesondere Cocoamidopropylbetein, und Cocoamphoacetat und-propionat, insbesondere deren Natriumsalze.

Besonders bevorzugt sind Gemische aus Cocoamidopropylbetein und Cocoamphoacetat, insbesondere im Gewichtsverhältnis 3:1 bis 1:3, vor allem 2:1 bis 1:1.

15 [0018] Geeignete langketige quaternäre Ammoniumverbindungen im Sinne der Erfindung sind beispielsweise langketige quaternäre Ammoniumverbindungen, die allein oder im Gemisch miteinander eingesetzt werden können, wie Cetyltrimethylammoniumchlorid, Dimethyldiethylammoniumchlorid, Trimethylcetylammmoniumbromid, Stearyltrimethylammoniumchlorid, Dimethylstearylbenzylammmoniumchlorid, Benzyltetradecyldimethylammmoniumchlorid, Dimethyldihydriertes-Talgammmoniumchlorid, Laurylpyridiniumchlorid, Lauryldimethylbenzylammmoniumchlorid, Behenyltrimethylammoniumchlorid, Lauryltrimethylammmoniumchlorid, Tris-(oligooxyethyl)alkylammmoniumphosphat, Cetylpyridiniumchlorid, etc. Gut geeignet sind auch die in der EP-A 472 107 geoffenbarten quaternären Ammoniumsalze.

20 Weitere geeignete langketige Ammoniumverbindungen sind Esterquats der allgemeinen Formel (1)



in der R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> für eine gegebenenfalls hydroxysubstituierte C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>-Alkyl- oder Alkenylgruppe, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> für eine C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkylgruppe oder eine Gruppe -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-[EO]<sub>x</sub>H sowie x,y und z für 0 bis 5 und Y<sup>-</sup> für ein Anion stehen.

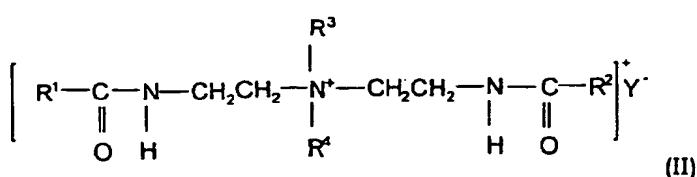
35 Eine besonders bevorzugte Verbindung der Formel I ist im Rahmen der Erfindung eine solche, in der die Reste R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> jeweils eine Oleylgruppe oder eine C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylgruppe, der Rest R<sup>3</sup> eine Methylgruppe und der Rest R<sup>4</sup> eine Gruppe -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-[EO]<sub>x</sub>H bedeuten.

Das Anion Y<sup>-</sup> ist vorzugsweise ein Halogenid wie Cl<sup>-</sup> oder Br<sup>-</sup>, ein niederes Alkylsulfat, z.B. Methosulfat und Ethosulfat, oder ein Alkylphosphat, jedoch können selbstverständlich auch andere Reste eingesetzt werden.

40 Diese Verbindungen sind bekannt und beispielsweise unter den Handelsnamen "Schercoquat<sup>R</sup>", "Dehyquart<sup>RF30</sup>" und "Tetraquat<sup>R</sup>" im Handel.

Der Einsatz dieser "Esterquats" in Haarpflegemitteln ist an sich bekannt und beispielsweise in der WO-A 93/10748, der WO-A 92/06899 und der WO-A 94/16677 beschrieben.

45 [0019] Geeignet sind auch Amidoquats der allgemeinen Formel (II)



55 in der R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> jeweils für eine gegebenenfalls hydroxysubstituierte C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>-Alkyloder Alkenylgruppe, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> für eine C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkylgruppe oder eine Gruppe -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-[EO]<sub>x</sub>H, sowie x für 0 bis 5, Y<sup>-</sup> für ein Anion stehen.

[0020] Der Anteil an diesen quaternären Ammoniumverbindungen liegt bei 0,1 bis 10, vorzugsweise etwa 0,25 bis 7,5, insbesondere etwa 0,5 bis 5 Gew.-% des Mittels.

**[0021]** Bevorzugte kationische Polymere sind neben den altbekannten quaternären Cellulosederivaten des Typs "Polymer<sup>R</sup>JR" insbesondere quaternisierte Homo- oder Copolymere des Dimethyldiallylammmoniumchlorids, wie sie unter dem Handelsnamen "Merquat<sup>R</sup>" im Handel sind, quaternäre Vinylpyrrolidon-Copolymere, insbesondere mit Di-

5 alkylaminoalkyl(meth)acrylaten, wie sie unter dem Namen "Gafquat<sup>R</sup>" bekannt sind, sonstige quaternäre Dimethyl- oder Diethylamino-C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>alkyl(meth)acrylat-Copolymere, Copolymerisate aus Vinylpyrrolidon und Vinylimidazoliniummethochlorid, die unter dem Handelsnamen "Luviquat<sup>R</sup>" angeboten werden, Polyamino-Polyamid-Derivate, beispielsweise Copolymere von Adipinsäure-Dimethylaminohydroxypropylidethylentriamin, wie sie unter dem Handelsnamen "Cartaretine<sup>R</sup>F" vertrieben werden, sowie auch bisquaternäre langkettige Ammoniumverbindungen der in der US-PS 4 157 388 beschriebenen Harnstoff-Struktur, die unter dem Handelsnamen "Mirapol A 15" IM Handel sind.

10 **[0022]** Verwiesen wird in diesem Zusammenhang auch auf die in den Osen 25 21 960, 28 11 010, 30 44 738 und 32 17 059 genannten kationaktiven polymeren sowie die in der EP-A 337 354 auf den Seiten 3 bis 7 beschriebenen Produkte.

Es können auch Mischungen aus verschiedenen kationischen Polymeren eingesetzt werden.

15 **[0023]** Geeignete kationische Polymere, insbesondere im Gemisch mit nichtionischen, amphoteren bzw. zwitterionischen und/oder anionischen Polymeren, sind auch die aus der EP 640 643 A1 bekannten Organopolysiloxan/Poly-(N-acylalkylenimin)-Copolymerisate.

Grundsätzlich geeignet sind die unter der Bezeichnung "Polyquaternium" im International Cosmetic Ingredient Dictionary der CTFA aufgeführten kationischen Polymeren.

20 Der bevorzugte Anteil eines solchen kationischen Polymeren liegt bei 0,05 bis 7,5, vorzugsweise 0,1 bis 5, insbesondere 0,25 bis 2,5 Gew.-% des Mittels.

**[0024]** Als amphotere bzw. zwitterionische Polymere, die zum Einsatz gelangen können, seien insbesondere Copolymerisate aus N-Octylacrylamid, (Meth)Acrylsäure und tert.-Butylaminoethylmethacrylat vom Typ "Amphomer<sup>R</sup>", Copolymerisate aus Methacryloylethylbetaein und Alkylmethacrylaten vom Typ "Yukaformer<sup>R</sup>", z.B. das Butylmethacrylat-Copolymere "Yukaformer<sup>R</sup>Am75"; Copolymerisate aus Carboxylgruppen und Sulfongruppen enthaltenden Monomeren, z.B. (Meth)Acrylsäure und Itaconsäure, mit basischen Gruppen, insbesondere Aminogruppen enthaltenden Monomeren wie Mono- bzw. Dialkylaminoalkyl(meth)acrylaten bzw. Mono- bzw. Dialkylaminoalkyl(meth)acrylamiden; Copolymere aus N-Octylacrylamid, Methylmethacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, N-tert.-Butylaminoethylmethacrylat und Acrylsäure sowie die aus der US-A 3,927,199 bekannten Copolymeren genannt.

25 **[0025]** Geeignete nichtionische Polymere, die statt dessen oder in Kombination mit den zwitterionischen bzw. amphoteren Polymeren eingesetzt werden können, sind vorzugsweise alkohol- bzw. wasserlösliche Vinylpyrrolidon-Polymeren wie ein Vinylpyrrolidon-Homo- oder -Copolymerisat, insbesondere mit Vinylacetat. Geeignete Vinylpyrrolidon-Polymeren sind z.B. die unter dem Handelsnamen "Luviskol<sup>R</sup>" bekannten Produkte, beispielsweise die Homopolymerisate "Luviskol<sup>R</sup> K30, K60 und K90", sowie die alkohol- bzw. wasserlöslichen Copolymerisate aus Vinylpyrrolidon und Vinylacetat, die unter dem Handelsnamen "Luviskol<sup>R</sup>VA55 bzw. VA64" von der BASF AF vertrieben werden.

30 **[0026]** Weitere geeignete nichtionische Polymere sind Vinylpyrrolidon/Vinylacetat/Vinylpropionat-Copolymere wie "Luviskol<sup>R</sup>VAP343<sup>R</sup>", Vinylpyrrolidon/(Meth)-Acrylsäureester-Copolymere sowie Chitosan-Derivate.

35 **[0027]** Der Anteil an nichtionischen und/oder amphoteren bzw. zwitterionischen Polymeren in den erfundungsgemäßen Mitteln liegt bei 0,05 bis 5, vorzugsweise 0,1 bis 3,5, insbesondere 0,25 bis 2,5 Gew.-% der Gesamtzusammensetzung.

40 **[0028]** Der Anteil an Ethanol, n-Propanol oder Isopropylalkohol beträgt 15 bis 50, insbesondere etwa 20 bis 40 Gew.-% des Mittels.

45 **[0029]** Weitere Lösungsmittel und Penetrationsvermittler wie 1,2- und 1,3-Propandiol, 1-Methoxypropanol(-2), 1-Ethoxypropanol(-2), 1,3- und 1,4-Butandiol, Glycerin, Benzylalkohol, Benzyloxyethanol, Propylencarbonat, Diethyleneglykol und dessen Monomethyl- und Monoethylether sowie Dipropylenglykol und dessen Monomethyl und Monoethyl-ether können gegebenenfalls anwesend sein, beispielsweise in einer Menge zwischen 0,5 und 30, vorzugsweise etwa 1 bis etwa 15, insbesondere etwa 5 bis etwa 10 Gew.-% der Färbemittelzusammensetzung.

50 **[0030]** Diese Mittel können auch Pflegemittel wie Öle und Fette in geringen Mengen enthalten.

Solche sind beispielsweise Sonnenblumenöl, Mandelöl, Pfirsichkernöl, Weizenkeimöl, Macadamianußöl, Nachtkerzenöl, Jojobaöl, Ricinusöl, oder auch Oliven- bzw. Sojaöl, Lanolin und dessen Derivate, ebenso Mineralöle wie Paraffinöl und Vaseline.

Synthetische Öle und Wachse sind beispielsweise Silikonöle, Polyethylenglykole, etc.

Weitere geeignete hydrophobe Komponenten sind insbesondere Fettsäureester wie isopropylmyristat, -palmitat, -stearat und -isostearat, Oleyloleat, Isocetylstearat, Hexallaurat, Dibutyladipat, Diocyladipat, Myristylmyristat, Oleyl-erucat, Polyethylenglykol- und Polyglycerylfettsäureester wie PEG-7-glycerylcocoat, Cetylpalmitat, etc.

55 **[0031]** Die erfundungsgemäßen Zusammensetzungen enthalten vorzugsweise ein Verdickungsmittel.

Als solche sind insbesondere Cellulosederivate wie Hydroxalkylcellulosen, Xanthan Gum, Guar Gum, sowie synthetische Polymere, insbesondere Acrylsäure-Polymeren, geeignet.

**[0032]** Ihre Menge ist abhängig von der gewünschten Viskosität und den sonstigen anwesenden Bestandteilen, ins-

besondere den Polymeren.

[0032] Die Viskosität der erfundungsgemäßen Mittel liegt vorzugsweise bei 1000 bis 50 000, insbesondere etwa 1500 bis 30 000, vor allem etwa 2 500 bis 25 000 mPa.s bei 25°C, gemessen im Brookfield-Rotationsviskosimeter mit einer Spindel Nr. 5 bei 5rpm.

[0033] Der pH-Wert liegt vorzugsweise im Bereich zwischen etwa 2 und 7,5, vorzugsweise 2,5 und 6,5, insbesondere etwa 3,5 und 5,5.

Geeignete transparente Verpackungsmaterialien sind dem Fachmann bekannt, z.B. Glas oder, besonders bevorzugt, transparente Kunststoffe wie Polyethylen, Polypropylen, etc.

[0034] Die folgenden Beispiele dienen der Illustration der Erfindung.

10

Beispiele

15

	Bestandteile	Nr.1	Nr.2	Nr.3	Nr.4		
	Hydroxyethylcellulose	0,70	1,50	0,50	—		
20	Hydroxypropylmethylcellulose	—	—	0,50	1,00		
	Polyquaternium -10	0,40	0,80	0,50	—		
	Polyquaternium -4	—	—	—	0,50		
25	Benzophenone -4	0,10	0,10	0,10	0,10		
	Cetrimoniumchlorid	0,25	0,50	1,00	—		
	Stearyltrimethylammoniumchlorid	0,25	—	—	0,75		
30	Ethanol	30,00	20,00	—	30,00		
	Isopropylalkohol	—	—	25,00	—		
	Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymerisat	0,50	0,60	0,50	0,50		
35	1,2-Propandiol	0,30	0,30	0,30	0,30		
	Panthenol	0,20	0,20	0,20	0,20		
	PEG-60 Hydriertes Ricinusöl	0,25	0,30	0,50	0,40		
	Parfum	0,30	0,30	0,30	0,30		
40	Basic Yellow 57	0,005	—	—	—		
	Basic Brown 16	0,002	—	—	—		
	Basic Blue 99	—	0,01	—	0,005		
45	Basic Red 76	—	—	0,05	—		
	HC-Red 1	—	—	0,01	—		
	Basic Violet 14	—	—	—	0,001		
50	Wasser	ad	100,00	100,00	100,00	100,00	Gew.-%
	Erzielte Haarfärbung	Gold-farben	Braun	Rot	Silber		
55	Viskosität bei 25°C (Brookfield, Spindel Nr.5)	1300	12000	6500	4000	mPa·s	

[0035] Die Zusammensetzungen wurden in transparente Polyethylen tüben abgepackt und einem viermonatigen Lagertest bei 40°C unterzogen.

Es trat keinerlei Instabilität auf; die Produkte unterschieden sich in ihrer Transparenz und ihrem Verhalten nicht vom Ausgangsprodukt.

5 [0036] In einem Färbetest wurden die Zusammensetzungen auf nasses Menschenhaar aufgebracht, nach etwa zwanzigminütiger Einwirkung gewaschen und getrocknet.  
Es wurde ein glänzend gefärbtes Haar, das gut kämmbar war und einen lockeren, vollen Griff aufwies, erhalten.  
Die Färbung blieb über fünf Haarwäschen stabil.

10 **Beispiel 5**

[0037] Es wurde ein weiteres transparentes Farbgel der folgenden Zusammensetzung hergestellt, das anionische direktziehende Farbstoffe enthielt.

15	Dimethiconol Copolyol	1,50 (Gew.-%)
	Cetrimoniumchlorid	0,80
	Ethanol	15,00
	Polyvinylpyrrolidon	0,50
20	Propylencarbonat	15,00
	Milchsäure, 90%-ig	5,00
	Natriumhydroxid, 32%-ig	0,20
	Polyquaternium -6	0,60
25	Quaternäres Dimethylaminoethylmethacrylat-Homopolymerisat Homopolymerisat (Polyquatetnium-37;50%-ig in einem Propylenglykoldicaprat-dicaprylat / PPG-1-Trideceth-6 Gemisch; Salcare <sup>®</sup> SC96)	3,50
	Acid Orange 7 (C.I.-No. 15510)	0,15
	Acid Yellow 3 (C.I.-No. 47005)	0,10
	Acid Violet 43 (C.I.-No. 60 730)	0,25
30	Wasser	ad 100,00
	pH-Wert:	3,00
	Viskosität bei 20°C im Rotationsviskosimeter nach Brookfield (Spindel Nr. 5, 5rpm):	~33 000 mPa.s
35		

[0038] Die Zusammensetzung wurde in transparente Polyethylen tüben abgefüllt und einem viermonatigen Lagertest bei 40°C unterzogen.

[0039] Es trat keinerlei Instabilität oder Ausfällung auf, das Produkt unterschied sich nicht vom Ausgangsprodukt.

40 [0040] Die Zusammensetzung wurde auf nasses Haar aufgebracht.  
Nach etwa zwanzigminütiger Einwirkung wurde gewaschen, gespült und getrocknet. Es wurde ein glänzend mittelbraun gefärbtes Haar, das leicht kämmbar war, einen vollen Griff und Spannkraft aufwies, erhalten. Die Färbung blieb über fünf Haarwäschen haltbar.

45

**Patentansprüche**

1. Gelförmiges Mittel zum Färben und Tönen von menschlichen Haaren, enthaltend

50 a) 0,001 bis 5 Gew.-% mindestens eines direktziehenden Haarfärbstoffs;  
b) 0,1 bis 10 Gew.-% mindestens einer langkettigen quaternären Ammoniumverbindung;  
c) 0,1 bis 5 Gew.-% mindestens eines kationischen Polymeren;  
d) 0,1 bis 5 Gew.-% mindestens eines nichtionischen und/oder amphoteren bzw. zwitterionischen Polymeren;  
e) 15 bis 50 Gew.-% mindestens eines niederen Alkohols, ausgewählt aus Ethanol, n-Propanol und/oder Iso-  
55 propylalkohol; und  
f) Wasser,

das eine Viskosität von 1000 bis 50 000 mPa.s bei 25°C, gemessen im Brookfield-Viskosimeter RVT, Spindel Nr.

5, aufweist.

2. Mittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** es eine Viskosität von 1 500 bis 25 000 mPa.s, bei 25°C, gemessen im Brookfield-Viskosimeter RVT, Spindel Nr. 5, aufweist.

5

3. Mittel nach Anspruch 1 und/oder 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** es in einem transparenten Behältnis abgepackt ist.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrift Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X	EP 0 470 381 A (KAO CORP) 12. Februar 1992 (1992-02-12) * Seite 9, Zeile 45 - Seite 10, Zeile 19; Ansprüche; Beispiele 6-8 * * Seite 10, Zeile 20 - Zeile 43 * * Seite 3, Zeile 39 - Seite 7, Zeile 57 * ----	1-3	A61K7/13
X	EP 0 503 507 A (KAO CORP) 16. September 1992 (1992-09-16) * Seite 2, Zeile 43 - Zeile 45; Ansprüche; Beispiele * ----	1-3	
X	US 4 820 308 A (CANIVET PATRICK ET AL) 11. April 1989 (1989-04-11) * Spalte 2, Zeile 1 - Spalte 6, Zeile 53 * * Spalte 7, Zeile 55 - Zeile 58 * * Spalte 8, Zeile 3 - Zeile 11 * * Anspruch 1 * ----	1-3	
A	DE 21 51 131 A (JOH ANDRE SEBALD GMBH) 19. April 1973 (1973-04-19) * das ganze Dokument * ----	1-3	RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int.Cl.7)
A	DE 197 35 851 A (GOLDWELL GMBH) 25. Februar 1999 (1999-02-25) * Beispiel 7 * ----	1-3	A61K
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenr:	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
MÜNCHEN	22. April 2002	Pregetter, M	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das „doch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument I : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet			
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie			
A : technologischer Hintergrund			
O : nichtschriftlicher Offenbarung			
P : Zwischenliteratur			

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT  
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 02 00 1025

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.  
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am  
Diese Angaben dienen nur zur Orientierung und erfolgen ohne Gewähr.

22-04-2002

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0470381	A	12-02-1992	JP	1952826 C	28-07-1995
			JP	4069323 A	04-03-1992
			JP	6086371 B	02-11-1994
			JP	1991404 C	22-11-1995
			JP	4134014 A	07-05-1992
			JP	7023289 B	15-03-1995
			JP	1952829 C	28-07-1995
			JP	4134015 A	07-05-1992
			JP	6086368 B	02-11-1994
			AT	132738 T	15-01-1996
			DE	69116256 D1	22-02-1996
			DE	69116256 T2	23-05-1996
			EP	0470381 A2	12-02-1992
			US	5254333 A	19-10-1993
EP 0503507	A	16-09-1992	JP	1929954 C	12-05-1995
			JP	4282307 A	07-10-1992
			JP	6053654 B	20-07-1994
			AT	155676 T	15-08-1997
			DE	69220983 D1	28-08-1997
			DE	69220983 T2	18-12-1997
			EP	0503507 A1	16-09-1992
US 4820308	A	11-04-1989	LU	85589 A1	11-06-1986
			BE	903419 A1	11-04-1986
			CA	1283863 A1	07-05-1991
			CH	666403 A5	29-07-1988
			DE	3536406 A1	17-04-1986
			FR	2571614 A1	18-04-1986
			GB	2165550 A ,B	16-04-1986
			IT	1185826 B	18-11-1987
			JP	1837243 C	11-04-1994
			JP	3033124 B	16-05-1991
			JP	61097210 A	15-05-1986
			US	4710314 A	01-12-1987
DE 2151131	A	19-04-1973	DE	2151131 A1	19-04-1973
DE 19735851	A	25-02-1999	DE	19735851 A1	25-02-1999